

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

BSKB:
(203) 205-8000
0154-0200 P
New
3/4/04
FUJISAWA et al,
106/

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 3 月 7 日

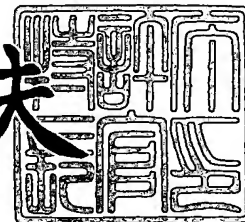
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 0 6 1 9 4 2
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 6 1 9 4 2]

出 願 人
Applicant(s): 住友ゴム工業株式会社

2 0 0 3 年 1 1 月 2 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 7 7 3 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 31418

【提出日】 平成15年 3月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 A63B 37/00
A63B 37/14

【発明の名称】 ゴルフボール

【請求項の数】 5

【発明者】

 【住所又は居所】 神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号 住友ゴム工業株式会社内

 【氏名】 藤澤 光一

【発明者】

 【住所又は居所】 神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号 住友ゴム工業株式会社内

 【氏名】 五十川 一彦

【特許出願人】

 【識別番号】 000183233

 【住所又は居所】 神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号

 【氏名又は名称】 住友ゴム工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100067828

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小谷 悦司

【選任した代理人】

 【識別番号】 100075409

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 植木 久一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012472

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9708180

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ゴルフボール

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ゴルフボール表面に塗膜が設けられているゴルフボールであって、前記塗膜は、樹脂成分 1 0 0 質量部に対して、0. 0 5 ～ 5 質量部のリン酸系安定剤を含有することを特徴とするゴルフボール。

【請求項 2】 前記リン酸系安定剤は、亜リン酸系化合物、次亜リン酸系化合物、またはそれらの誘導体である請求項 1 に記載のゴルフボール。

【請求項 3】 前記塗膜の樹脂成分は、ウレタン樹脂である請求項 1 又は 2 に記載のゴルフボール。

【請求項 4】 前記ゴルフボールは、カバーを有するゴルフボールであって、カバー材料として、アイオノマー樹脂、又は、ウレタン樹脂を使用するものである請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のゴルフボール。

【請求項 5】 前記塗膜は、単層構造である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のゴルフボール。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ゴルフボールに関するものであり、より詳細には、ゴルフボール表面に塗膜が設けられている塗装ゴルフボールに関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

ゴルフボールの表面には、光沢を付与したり、マークやゴルフボール本体を保護するために塗膜が設けられている。塗膜には、打撃時の衝撃によっても剥離しない密着性や耐久性、太陽光や雨などに対しても変色や劣化をしない耐候性などが要求されている。例えば、特許文献 1 には、塗膜とゴルフボール本体表面の間にシリル化合物を含有する密着性強化層を設けて、塗膜の密着性を改善するゴルフボールの製造方法が提案されている。また、耐候性の塗膜を有するゴルフボールとして、特許文献 2 には、ヒンダードフェノール系酸化防止剤を含有するクリ

アー塗膜を有するゴルフボールが開示され、特許文献3には、蛍光増白剤および紫外線吸収剤を含有するクリアー塗膜を有するゴルフボールが開示されている。

【0003】

【特許文献1】 特開平12-342718号公報 第2頁

【特許文献2】 特開平7-51403号公報 第2頁

【特許文献3】 特開2001-17576号公報 第2頁

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

ゴルフボールは、インパクト時の変形が非常に大きいことや、地面などとの摩擦のように使用状況が非常に過酷なため、塗膜とゴルフボール本体との間には強固な密着性が要求されている。塗膜がゴルフボールから剥離すると、ゴルフボールの外観が低下するだけでなく、ゴルフボール本体が紫外線などの太陽光線に曝されて、ゴルフボールの性能が経時的に劣化する原因にもなる。特に、ゴルフ練習場のゴルフボールは、繰返し打撃されることに加えて、繰返しブラッシング洗浄されて使用されており、塗膜には、ゴルフボールへの密着性に加えて耐久性も必要とされる。これらの観点から、塗膜の密着性や耐久性を向上することが極めて重要である。

【0005】

また、例えば、特許文献2に開示されているような塗膜であっても、塗膜が経時で変色してくる場合がある。これは、酸化防止剤として使用されているヒンダードフェノール系酸化防止剤が、黄色や赤色などに発色する化合物に変化するためだと考えられている。

【0006】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、密着性、耐久性、および、耐変色性に優れる塗膜を有するゴルフボールを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決することのできた本発明のゴルフボールは、ゴルフボール表面に塗膜が設けられているゴルフボールであって、前記塗膜は、樹脂成分100質

量部に対して、0.05～5質量部のリン酸系安定剤を含有することを特徴とする。本発明によれば、塗膜にリン酸系安定剤を含有させることによって、塗膜の耐変色性を向上させることに加えて、ゴルフボールへの密着性や耐久性を塗膜に付与することができる。前記リン酸系安定剤としては、亜リン酸系化合物、次亜リン酸系化合物、またはそれらの誘導体を使用することが好ましい。また、前記塗膜の樹脂成分としては、例えば、ウレタン樹脂を挙げることができる。本発明のゴルフボールがカバーを有するゴルフボールの場合には、カバー材料として、アイオノマー樹脂、又は、ウレタン樹脂を使用することが好ましい。リン酸系安定剤を含有する塗膜は、アイオノマー樹脂カバー、又は、ウレタン樹脂カバーに対しても良好な密着性を示すからである。前記塗膜は、単層構造であることが好ましい。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明のゴルフボールは、ゴルフボール表面に塗膜が設けられているゴルフボールであって、前記塗膜は、樹脂成分とリン酸系安定剤とを含有し、前記樹脂成分100質量部に対して、0.05～5質量部のリン酸系安定剤が含有されている。

【0009】

まず、前記リン酸系安定剤について説明する。本発明で使用するリン酸系安定剤は、塗膜の経時的な変色を防止するばかりでなく、塗膜に密着性および耐久性を付与する。このような観点から、塗膜には、樹脂成分100質量部に対して、0.05質量部以上、より好ましくは0.1質量部以上、5質量部以下、より好ましくは4質量部以下のリン酸系安定剤が含有されている。前記リン酸系安定剤の含有量が0.05質量部未満になると、密着性・耐久性などのリン酸系安定剤の向上効果が十分ではなくなり、リン酸系安定剤の含有量が5質量部を超えると、耐変色性は向上するが、密着性や耐久性は却って低下するからである。

【0010】

本発明において、リン酸系安定剤を塗膜に含有させることによって、塗膜に密着性および耐久性を付与できる理由は明らかではないが、前記リン酸系安定剤と

しては、例えば、次亜リン酸系化合物（ホスフィン酸系化合物）や亜リン酸系化合物（ホスホン酸系化合物）またはこれらの誘導体を好適に使用することができる。

【0011】

前記次亜リン酸系化合物としては、次亜リン酸エステルおよびその誘導体（ホスフィン酸エステルおよびその誘導体）を使用することが好ましい。前記ジ亜リン酸エステルおよびその誘導体としては、例えば、テトラキス（2，4-ジ-*t*-ブチルフェニル）[1，1-ビフェニル]-4，4'-ジリルビスホスフォナイト、テトラキス（2，4-ジ-*t*-ブチル-5-メチルフェニル）[1，1-ビフェニル]-4，4'-ジリルビスホスフォナイトなど使用することが好ましい。

【0012】

前記亜リン酸系化合物としては、アルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基よりなる群から選択される少なくとも1種の官能基を有する亜リン酸エステル及びその誘導体（ホスホン酸エステルおよびその誘導体）を挙げることができ、例えば、トリス（アルキルフェニル）ホスファイト、トリス（アルキル）ホスファイト、ペンタエリスリトールホスファイト誘導体などが挙げられる。

【0013】

前記亜リン酸エステルおよびその誘導体としては、例えば、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（2，4-ジ-*t*-ブチルフェニル）ホスファイトなどのトリス（アルキルフェニル）ホスファイト；ジ（トリデシル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ジ（ノニルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアシルペンタエリスリトールジホスファイト、ジ（2，4-ジ-*t*-ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ジ（2，6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、水素添加ビスフェノールAペンタエリスリトールホスファイトポリマー、テトラフェニルテトラ（トリデシル）ペンタエリスリトールテトラホスファイトなどのペンタエリスリトールホスファイト誘導体；その他、フェニルジイソデシルホスファイト；サイクリックネ

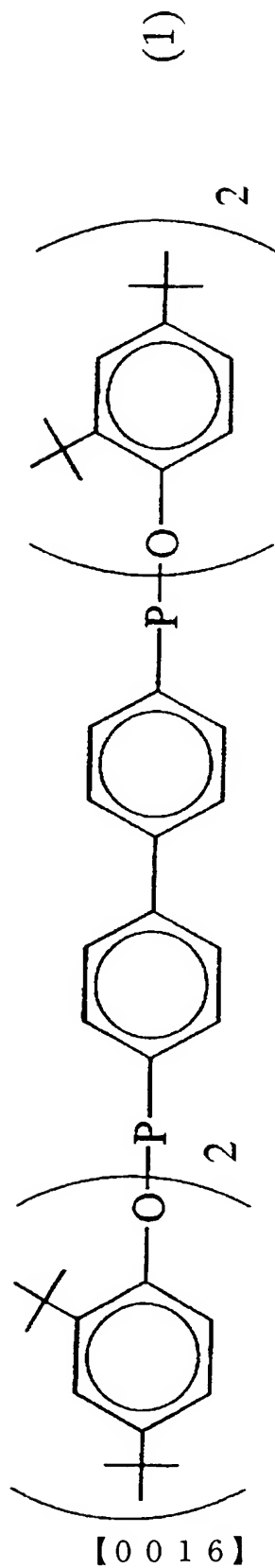
オペンタンテトライル（オクタデシルホスファイト）；2，2′－メチレンビス（4，6－ジ－t－ブチルフェニル）オクチルホスファイト；水素添加ビスフェノールAホスファイトポリマー；テトラ（トリデシル）－4，4′－イソプロピリデンジフェニルジホスファイト；テトラフェニルジプロピレングリコールジホスファイトなどが挙げられる。

【0014】

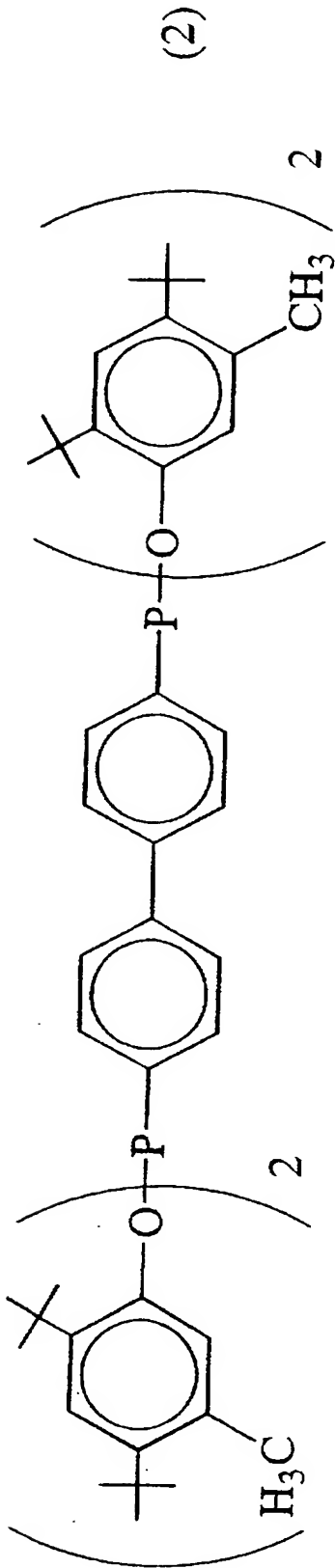
これらの中でも、テトラキス（2，4－ジ－t－ブチルフェニル）[1，1－ビフェニル]－4，4′－ジリルビスホスフォナイト（下記式1）、テトラキス（2，4－ジ－t－ブチル－5－メチルフェニル）[1，1－ビフェニル]－4，4′－ジリルビスホスフォナイト（下記式2）、トリス（2，4－ジ－t－ブチルフェニル）ホスファイト（下記式3）、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト（下記式4）、ジ（2，4－ジ－t－ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト（下記式5）、ジ（2，6－ジ－t－ブチル－4－メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト（下記式6）、2，2′－メチレンビス（4，6－ジ－t－ブチルフェニル）オクチルホフファイト（下記式7）などをリン酸系安定剤として使用することが好ましい。耐変色性ととともに、密着性・耐久性に優れる塗膜が得られるからである。

【0015】

【化1】

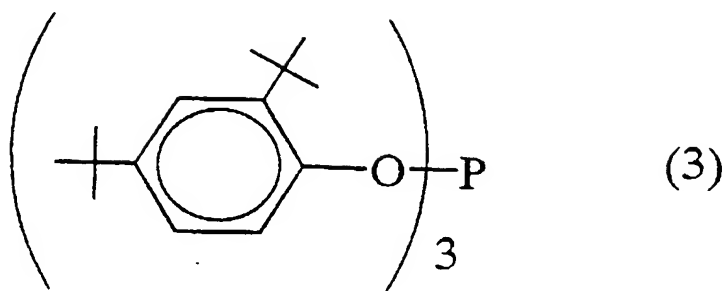


【化2】



【0017】

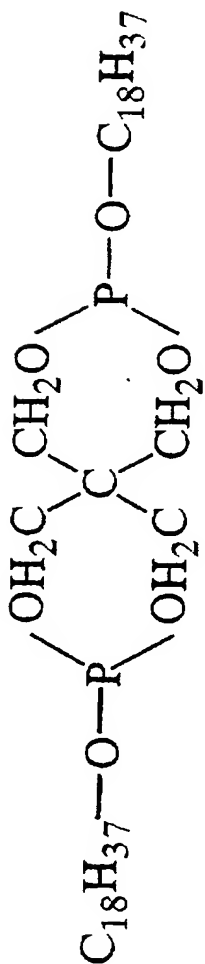
【化3】



【0018】

【化4】

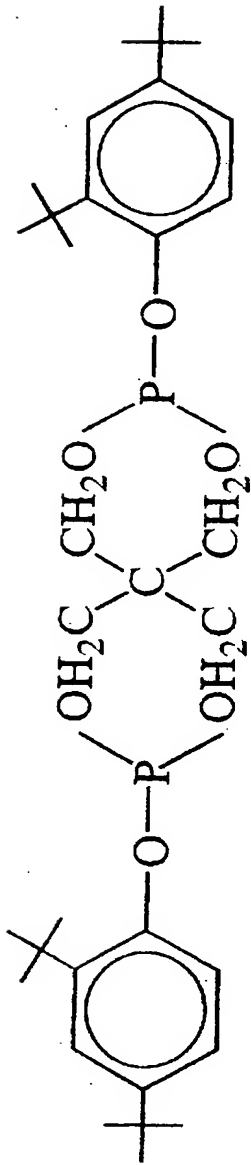
(4)



【0019】

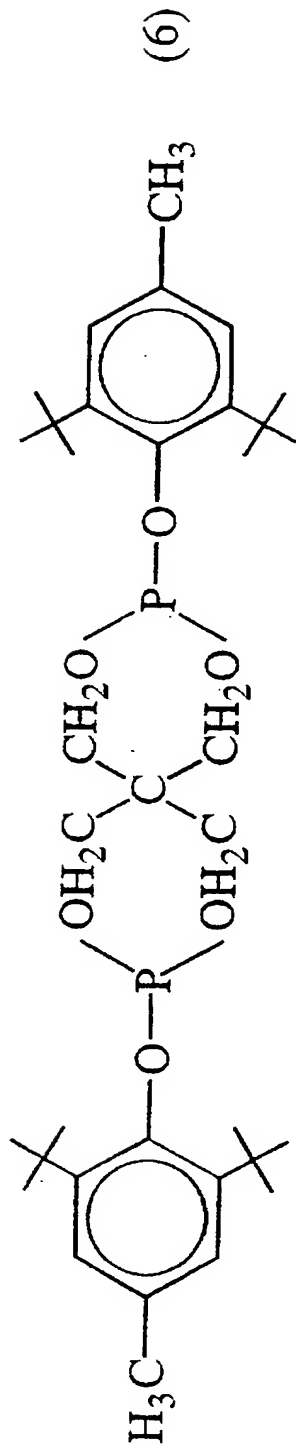
【化5】

(5)



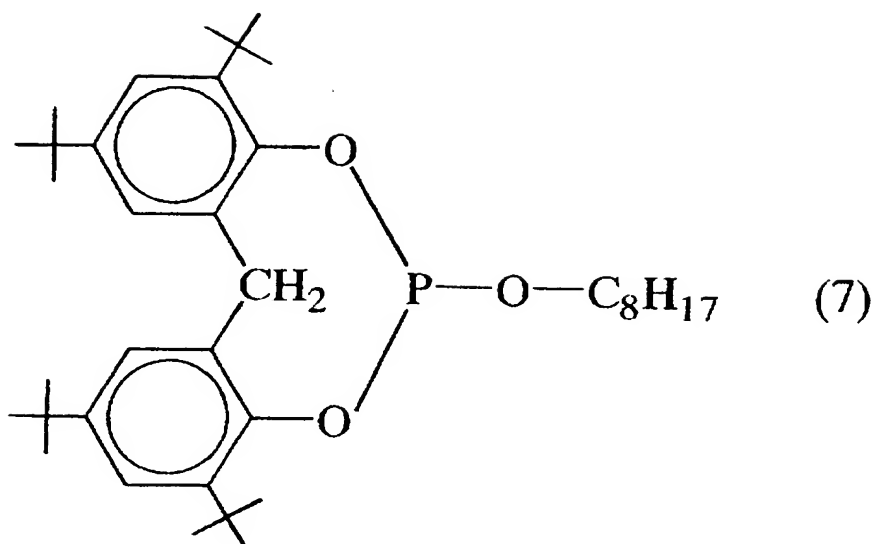
【0020】

【化 6】



【0021】

【化7】



【0022】

また、本発明のゴルフボールの塗膜の樹脂成分は、ゴルフボールの塗膜成分として使用される樹脂であれば、特に限定されず、例えば、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル系樹脂、セルロース系樹脂などを使用することができ、後述する2液硬化型ウレタン樹脂を使用することが好ましい。2液硬化型ウレタン樹脂を樹脂成分として使用すれば、耐磨耗性・耐久性に優れた塗膜が得られるからである。

【0023】

前記2液硬化型ウレタン樹脂は、主剤と硬化剤とを反応し硬化させてなるウレタン樹脂であり、例えば、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを含有する主剤を、活性水素を有する硬化剤で硬化させたものや、ポリオール成分を含有する主剤をポリイソシアネート及びその誘導体で硬化させたもの等が挙げられる。

【0024】

本発明では、ポリオール成分を含有する主剤をポリイソシアネートまたはその誘導体などの硬化剤で硬化させる2液硬化型ウレタン樹脂を塗膜の樹脂成分とすることが特に好ましい態様である。

【0025】

ポリオール成分を含有する主剤としては、例えば、以下に示すような特定のウレタンポリオールを使用することが好ましい。ウレタンポリオールは、ウレタン結合と、少なくとも2以上のヒドロキシル基を（好ましくは末端に）有するポリオールであれば特に限定されず、例えば、ポリオール成分のヒドロキシル基がポリイソシアネートのイソシアネート基に対してモル比で過剰になるような割合で、ポリオールとポリイソシアネートとを反応させることにより得られる。

【0026】

前記ウレタンポリオールを構成するポリイソシアネートとしては、イソシアネート基を2以上有するものであれば特に限定されず、例えば、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、2,4-トルエンジイソシアネートと2,6-トルエンジイソシアネートの混合物（TDI）、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、1,5-ナフチレンジイソシアネート（NDI）、3,3'-ビトリレン-4,4'-ジイソシアネート（TODI）、キシリレンジイソシアネート（XDI）、テトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXDI）、パラフェニレンジイソシアネート（PPDI）等の芳香族ポリイソシアネート；4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（H₁₂MDI）、水素添加キシリレンジイソシアネート（H₆XDI）、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）等の脂環式ポリイソシアネート又は脂肪族ポリイソシアネート等のうちの1種または2種以上の混合物を使用できる。これらのうち、耐候性の観点から、非黄変性のポリイソシアネート（TMXDI、XDI、HDI、H₆XDI、IPDI、H₁₂MDIなど）が好ましく使用される。尚、上記ポリイソシアネートは、ウレタンポリオールを硬化させるための硬化剤としても使用することができる。

【0027】

ウレタンポリオールの製造に使用されるポリオールとしては、ヒドロキシル基を複数有するものであれば特に限定されず、例えば、低分子量のポリオールや高分子量のポリオールなどを使用することができる。低分子量のポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコ

ール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール等のジオール；グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオールなどのトリオールが挙げられる。高分子量のポリオールとしては、ポリオキシエチレングリコール（PEG）、ポリオキシプロピレングリコール（PPG）、ポリオキシテトラメチレングリコール（PTMG）等のポリエーテルポリオール；ポリエチレンアジペート（PEA）、ポリブチレンアジペート（PBA）、ポリヘキサメチレンアジペート（PHMA）などの縮合系ポリエステルポリオール；ポリ-ε-カプロラクトン（PCL）のようなラクトン系ポリエステルポリオール；ポリヘキサメチレンカーボネートなどのポリカーボネートポリオール；及びアクリルポリオールなどが挙げられる。以上のようなポリオールのうち、重量平均分子量50～2,000を有するもの、特に100～1,000程度のポリオールが好ましく用いられる。尚、これらのポリオールは、1種または2種以上混合して用いてもよい。

【0028】

前記ウレタンポリオールは、ウレタンポリオール中のウレタン結合の比率が、ウレタンポリオール1g中0.1～5mmolであることが好ましい。ウレタン結合の比率は、形成される塗膜の剛性と関係があり、0.1mmol/g未満では、形成される塗膜中のウレタン結合濃度が低いため、耐擦過傷性が不足気味になるからである。一方、5mmol/gを上回ると、塗膜が硬くなりすぎる傾向がある。

【0029】

前記ウレタンポリオールの重量平均分子量は、4,000以上、好ましくは4,500以上で、10,000未満、好ましくは9,000以下であることが望ましい。4,000未満では乾燥に時間がかかって作業性、生産性が低下する傾向がある。一方、10,000以上の高分子量のウレタンポリオールでは、相対的にウレタンポリオールの水酸基価が小さくなり、塗布後の反応量が少なくなつて下地との密着性が低下する傾向がある。また、重量平均分子量が9,000以下であれば、水に濡れるような状態にあっても密着性の低下が少ない緻密な塗膜を形成できるからである。

【0030】

また、前記ウレタンポリオールの水酸基価 (mg KOH/g) は、15以上、より好ましくは73以上で、130以下、より好ましくは120以下であることが望ましい。15 (mg KOH/g) 未満では、硬化剤との反応量が不足するため、ボール本体との密着性が低下する傾向があるからである。一方、130 (mg KOH/g) を上回ると、硬化剤との反応に時間がかかり、乾燥時間が長くなって生産性が低下するからである。

【0031】

上述したウレタンポリオールは、例えば、上述したポリオールとポリイソシアネートとを反応させることにより得られるが、反応に際しては、溶剤やウレタン化反応に公知の触媒（ジブチル錫ジラウレートなど）を使用することができる。尚、ウレタン結合の比率は、原料となるポリオールの分子量、ポリオールとポリイソシアネートとの配合比率などを調整することにより行うことができる。

【0032】

前記ポリオール成分を含有する主剤は、上記特定のウレタンポリオールのみを含有する態様、すなわち、前記ポリオール成分を含有する主剤として、実質的に上記特定のウレタンポリオールのみを使用することが好ましいが、前記ウレタンポリオール以外にもウレタンポリオールと相溶可能でウレタン結合を有しないポリオールを含有していても良い。この場合のウレタン結合を有しないポリオールは、特に限定されず、上述したウレタンポリオール合成用の原料ポリオールを使用することができる。また、主剤中にウレタン結合を有しないポリオールが含まれる場合には、主剤中のウレタンポリオールの含有量が50質量%以上が好ましく、より好ましくは80質量%以上となるようにすることが好ましい。主剤中のウレタンポリオールの含有率が50質量%未満では、相対的にウレタンポリオールの含有率が少なくなるため、乾燥時間が長くなるからである。

【0033】

本発明のゴルフボールの塗膜には、上述した樹脂成分とリン酸系安定剤などのほかに、更に、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定剤、蛍光増白剤、ブロッキング防止剤、顔料などの一般のゴルフボールの塗膜に含有され得る添加剤が含まれ

ていてもよい。また、本発明のゴルフボールの塗膜は、実質的に顔料を含まないクリアー塗膜であることも好ましい態様である。

【0034】

前記塗膜は、上述した樹脂成分とリン酸系安定剤、さらに必要に応じて、溶剤および上記添加剤などを含有する塗料用組成物をゴルフボール表面に塗布して乾燥することにより、ゴルフボール表面に設けることができる。前記塗膜は、例えば、単層構造または多層構造であってもよいが、好ましくは単層構造である。本発明の塗膜は、ゴルフボールへの密着性および耐久性に優れるので、単層構造でも十分な塗膜性能を発揮できるからである。また、前記塗膜の膜厚は、特に限定されるものではないが、 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましい。 $5 \mu\text{m}$ 未満であると、塗膜の性能を十分に発揮することができず、 $20 \mu\text{m}$ 超であると、ディンプルの大きさが変化して、飛行性能が低下する虞があるからである。

【0035】

本発明のゴルフボールの構造は、特に限定されず、例えば、ワンピースゴルフボール、ツーピースゴルフボール、スリーピースゴルフボール以上のマルチピースゴルフボール、或いは、糸巻きゴルフボールであってもよい。特に、ツーピースゴルフボール、マルチピースゴルフボール、糸巻きゴルフボールの如くカバーを有するゴルフボールの場合、前記カバー材料として、アイオノマー樹脂、ポリエステル樹脂、熱可塑性ウレタン樹脂若しくは2液硬化型ウレタン樹脂等のウレタン樹脂、ポリアミド樹脂などの各種樹脂を単独或いは2種以上を混合して使用できる。特に、カバー材料として、熱可塑性ウレタン樹脂若しくは2液硬化型ウレタン樹脂などのウレタン樹脂、アイオノマー樹脂、又は、ウレタン樹脂とアイオノマー樹脂との混合物を50質量%以上、より好ましくは75質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上使用することも好ましい態様である。ウレタン樹脂やアイオノマー樹脂の含有率を高めることによって、カバーの耐久性や打球感を向上させることができ、リン酸系安定剤を含有する塗膜は、これらのカバーに対しても優れた密着性および耐久性を示すからである。

【0036】

前記カバーを構成するアイオノマー樹脂としては、従来よりゴルフボール用の

カバー材料として使用されているアイオノマー樹脂、すなわち、エチレンと α , β -不飽和カルボン酸との共重合体中のカルボキシル基の少なくとも1部を金属イオンで中和したもの、または、エチレンと α , β -不飽和カルボン酸と α , β -不飽和カルボン酸エステルとの三元共重合体中のカルボキシル基の少なくとも一部を金属イオンで中和したもの等が挙げられる。

【0037】

前記中和用の金属イオンとしては、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン等の1価金属イオン；亜鉛イオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、銅イオン、マンガンイオンなどの2価金属イオン；アルミニウムイオン、ネオジムイオンなどの3価金属イオンなどが挙げられるが、特に亜鉛イオンが金属イオンの凝集体の結合力が大きく、架橋ジエン系ゴム粒子の分散に基づく機械的強度の低下が小さいことから好ましい。

【0038】

前記アイオノマー樹脂の具体例としては、三井デュポンポリケミカル株式会社製のハイミラン1605（ナトリウムイオン中和エチレンーメタクリル酸共重合体系アイオノマー樹脂の商品名）、ハイミラン1707（ナトリウムイオン中和エチレンーメタクリル酸共重合体系アイオノマー樹脂の商品名）、ハイミラン1706（亜鉛イオン中和エチレンーメタクリル酸共重合体系アイオノマー樹脂の商品名）、ハイミランAM7315（亜鉛イオン中和エチレンーメタクリル酸共重合体系アイオノマー樹脂の商品名）、ハイミランAM7317（亜鉛イオン中和エチレンーメタクリル酸共重合体系アイオノマー樹脂の商品名）、ハイミラン1555（ナトリウムイオン中和エチレンーメタクリル酸共重合体系アイオノマー樹脂の商品名）、ハイミラン1557（亜鉛イオン中和エチレンーメタクリル酸共重合体系アイオノマー樹脂の商品名）、エクソンケミカル株式会社製のアイオテック8000（ナトリウムイオン中和エチレンーメタクリル酸共重合体系アイオノマー樹脂の商品名）、アイオテック7010（亜鉛イオン中和エチレンーメタクリル酸共重合体系アイオノマー樹脂の商品名）、デュポン社製のサーリン7930（リチウムイオン中和エチレンーメタクリル酸共重合体系アイオノマー樹脂の商品名）、サーリン9945（亜鉛イオン中和エチレンーメタクリル酸共

重合体系アイオノマー樹脂の商品名)、サーリン 8945 (ナトリウムイオン中和エチレン-メタクリル酸共重合体系アイオノマー樹脂の商品名) などが挙げられる。

【0039】

前記カバーを構成するウレタン樹脂とは、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを芳香族ポリアミンで硬化させる 2 液硬化型ウレタン樹脂、或いは、熱可塑性ウレタン樹脂などを挙げることができる。前記ウレタン樹脂のポリイソシアネート成分およびポリオール成分は、特に限定されず、塗膜用のウレタン樹脂成分として上述したポリイソシアネートおよびポリオールと同一のものを使用できるが、例えば、イソシアネート成分として TDI を、ポリオール成分として PTMG を使用するウレタン樹脂が好適である。また、前記芳香族ポリアミンとしては、例えば、少なくとも 2 以上のアミノ基が芳香環に直接又は間接的に結合している化合物であれば、特に限定されず、例えば、フェニレンジアミン、トルエンジアミン、ジエチルトルエンジアミンなどのアミノ基が芳香環に直接結合しているタイプ；ジメチルチオトルエンジアミンのようなアミノ基がスルフィド結合を介して芳香環に結合しているタイプ；キシリレンジアミンのようなアミノ基が低級アルキレン基を介して芳香環に結合しているタイプ；4, 4'-ジアミノジフェニルメタン及びその誘導体などが挙げられる。

【0040】

また、リン酸系安定剤を含有する塗膜は、ゴム組成物を加硫成形してなるワンピースゴルフボールに対しても優れた密着性および耐久性を示す。前記ゴム組成物としては、例えば、基材ゴムとしてのジエン系ゴム、共架橋剤、及び架橋開始剤を含むゴム組成物を挙げることができる。前記ジエン系ゴムとしては、特に、反発に有利なシス結合が 40% 以上、好ましくは 70% 以上、より好ましくは 90% 以上のハイスポリブタジエンを用いることが好ましい。前記共架橋剤は、炭素数が 3～8 個の α , β -不飽和カルボン酸又はその金属塩、好ましくはアクリル酸、メタクリル酸の金属塩が用いられ、前記金属としては、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、ナトリウムが好ましく、より好ましくは亜鉛が用いられる。

【0041】

前記共架橋剤の使用量は、基材ゴム100質量部あたり20～50質量部が好ましい。また、架橋開始剤としては、有機過酸化物が好ましく用いられる。具体的には、ジクミルパーオキサイド、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジ-t-ブチルパーオキサイド等の有機過酸化物が挙げられ、これらのうちジクミルパーオキサイドが好ましく用いられる。有機過酸化物の配合量は、基材ゴム100質量部に対して0.2～1.5質量部が好ましく、より好ましくは0.3～1.0質量部である。前記ゴム組成物の加熱プレス成型条件は、ゴム組成に応じて適宜設定すればよいが、通常、160℃で30分間加熱することが好ましい。

【0042】

上述したカバー材料やゴム組成物には、さらに、酸化亜鉛や硫酸バリウム等の比重調整剤、老化防止剤、酸化チタンなどの顔料、色粉等を適宜配合することができる。

【0043】

次に、本発明のゴルフボールを製造する方法について、ツーピースゴルフボールの態様を例にとって説明するが、本発明は、かかる製造方法に限定されるものではない。ツーピースゴルフボールのコアとしては、従来より公知のコアを使用することができ、例えば、基材ゴムとしてのジエン系ゴム、共架橋剤、及び架橋開始剤を含むコア用ゴム組成物を加熱プレスして成形したものであることが好ましい。前記コア用ゴム組成物としては、例えば、上述したワンピースゴルフボール用のゴム組成物と同一のものを使用することができ、さらに、酸化亜鉛や硫酸バリウム等の比重調整剤、老化防止剤、色粉等を適宜配合することができる。前記コア用ゴム組成物の加熱プレス成型条件は、ゴム組成に応じて適宜設定すればよいが、通常、130～200℃で10～60分間加熱するか、あるいは130～150℃で20～40分間加熱した後、160～180℃で5～15分間と2段階加熱することが好ましい。

【0044】

上記のようにして得られたコアを上記したカバー材料で被覆して、ゴルフボール本体を作製する。コアをカバー材料で被覆してゴルフボール本体を作製する際には、通常、表面にディンプルと呼ばれるくぼみが形成される。さらに、ゴルフボール本体表面は、塗膜との密着性を一層向上させるために、サンドブラスト処理のような研磨処理がなされてもよい。

【0045】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって詳細に説明するが、本発明は、下記実施例によって限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲の変更、実施の様子は、いずれも本発明の範囲内に含まれる。

[評価方法]

①耐変色性

ゴルフボール製造後、6ヶ月間屋外暴露試験を実施し、塗膜の変色を目視で観察した。

評価基準 ○：変色なし、×：変色あり

②打撃に対する密着性および耐久性

ツルーテンパー社製スイングロボットに、5番アイアンを装着させ、ヘッドスピード34m/秒で150回繰返し打撃した後、塗膜、マークの剥離状態を観察し、以下の評価基準により密着性および耐久性を評価した。

塗膜についての評価基準

◎：塗膜の剥離なし。

○：塗膜の剥離面積が、塗膜全体の面積の5%以下である。

△：塗膜の剥離面積が、塗膜全体の面積の5%超20%以下である。

×：塗膜の剥離面積が、塗膜全体の面積の20%超である。

マークについての評価基準

◎：マークの剥離なし。

○：マークの剥離面積が、マーク全体の面積の5%以下である

△：マークの剥離面積が、マーク全体の面積の5%超20%以下である。

×：マークの剥離面積が、マーク全体の面積の20%超である。

③ブラッシング洗浄に対する密着性および耐久性

内表面をブラシで覆ったポテトピラー内にゴルフボールを入れ、1時間ブラッシング洗浄を行い、塗膜およびマークの剥離状態を観察し、下記の評価基準により、密着性および耐久性を評価した。

塗膜についての評価基準

- ◎：塗膜の剥離なし。
- ：塗膜の剥離面積が、塗膜全体の面積の5%以下である。
- △：塗膜の剥離面積が、塗膜全体の面積の5%超20%以下である。
- ×：塗膜の剥離面積が、塗膜全体の面積の20%超である。

マークについての評価基準

- ◎：マークの剥離なし。
- ：マークの剥離面積が、マーク全体の面積の5%以下である。
- △：マークの剥離面積が、マーク全体の面積の5%超20%以下である。
- ×：マークの剥離面積が、マーク全体の面積の20%超である。

[ワンピースゴルフボール本体の作製]

表1に示すゴム組成物を混練し、160℃30分間加圧成形し、ワンピースゴルフボール本体を得た。

【0046】

【表1】

ゴム組成物	配合量(質量部)
ポリブタジエンゴム	100
酸化亜鉛	23.5
メタクリル酸	24.0
ジクミルパーオキサイド	0.6
酸化チタン	1
青色系顔料	0.05

【0047】

ポリブタジエンゴム：JSR（株）製のBR11

[ツーピースゴルフボール本体の作成]

①コアの作製

表2に示す配合のコア用ゴム組成物を混練し、半球状キャビティを有する上下金型内で160℃で13分間加熱プレスすることにより直径39.3mmの球状コアを得た。

【0048】

【表2】

コア用ゴム組成物	配合量(質量部)
ポリブタジエンゴム	100
酸化亜鉛	5.6
アクリル酸亜鉛	22.0
炭酸カルシウム	21.0
ジクミルパーオキサイド	1.85

【0049】

ポリブタジエンゴム：JSR（株）製のBR11

②カバーの作製

表3、表4に示した各種カバー用組成物を、上述のようにして得られたコア上に被覆して、カバー層を形成し、直径42.7mmを有するツーピースゴルフボール本体を作製した。

【0050】

【表3】

アイオノマー樹脂カバー配合	配合量(質量部)
ハイミラン1605	40
ハイミラン1706	30
ハイミラン1707	30
酸化チタン	2

【0051】

ハイミラン1605：三井デュポンポリケミカル（株）製のナトリウムイオン中和エチレン-メタクリル酸共重合体アイオノマー樹脂

ハイミラン1706：三井デュポンポリケミカル（株）製の亜鉛イオン中和エチ

レン-メタクリル酸共重合体アイオノマー樹脂

ハイミラン 1707: 三井デュポンポリケミカル (株) 製のナトリウムイオン中和エチレン-メタクリル酸共重合体アイオノマー樹脂

【0052】

【表 4】

ウレタン樹脂カパー配合	配合量(質量部)
エラストランXNY90A	40
エラストランXNY97A	40
ペバックス5533SN00	20
二酸化チタン	4

【0053】

エラストランXNY90A: BASFポリウレタンエラストマーズ (株) 製の 4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート (H12MDI: 水添MDI) を使用した熱可塑性ポリウレタン系エラストマー

エラストランXNY97A: BASFポリウレタンエラストマーズ (株) 製の 4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート (H12MDI: 水添MDI) を使用した熱可塑性ポリウレタン系エラストマー

ペバックス5533SN00: エルフ・アトケム・ジャパン (株) 製の熱可塑性ポリエーテルポリアミド系エラストマー

[マークおよび塗膜の形成]

得られたゴルフボール本体表面に、表 5 に示したマーク印刷用インク組成物を用いて、幅 8 mm×高 8 mm×線幅 2 mmのマーク「X」をパッドスタンプで印刷後、下記のように調製した塗料組成物をエアガンで塗布して、40℃で乾燥させてゴルフボールの表面にマークおよび塗膜(膜厚 10 μm)を形成した。得られたゴルフボールについて、耐変色性、密着性および耐久性について評価した結果を表 6～8 に示した。

【0054】

【表 5】

マーク印刷用インク組成物	配合(質量部)
ニトロセルロース系樹脂	16.8
ポリエステルポリオール	4.2
顔料(カーボンブラック)	9
つや消剤	14
溶剤	49
硬化剤:ヘキサメチレンジイソシアネート	7

【0055】

[塗料組成物の調製]

①主剤：ウレタンポリオールの調製

116質量部のPTMG650、16質量部の1, 2, 6-ヘキサントリオールを溶剤120質量部(トルエン及びメチルエチルケトン)に溶解し、これにジブチル錫ジラウリレートの主剤全体に対して0.1質量%となるように添加した。このポリオールを80℃に保持しながら、48質量部のイソホロンジイソシアネートを滴下して、ウレタンポリオール(固形分60質量%、水酸基価87mg KOH/g、分子量7850)を調製した。

②硬化剤：イソホロンジイソシアネート(住友バイエルウレタン)

③配合比：硬化剤のNCO/主剤のOH=1.2(モル比)

④上記2液硬化型ウレタン樹脂塗料に、下記のリン酸系安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、蛍光増白剤などを添加して塗料組成物を調製した。尚、ウレタン樹脂成分100質量部に対する、リン酸系安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、蛍光増白剤などの添加量を表6～8に併せて示した。

リン酸系安定剤：APIコーポレーション製「GSY-P 101(テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチル-5-メチルフェニル)[1, 1-ビフェニル]-4, 4'-ジリルビスホスフォナイト)」

光安定剤：三共社製「サノールLS770」

紫外線吸収剤：チバガイギー社製「チヌビン900」

蛍光増白剤:チバガイギー社製「ユビテックスOB」

【0056】

【表6】

ゴルフボールNo.	1	2	3	11	12	13
ゴルフボール本体表面	ゴム(ワンピースゴルフボール)					
塗膜配合	100	100	100	100	100	100
ウレタン樹脂	0.4	0.06	4.5	0	0.03	7
リン酸系安定剤	2	2	2	2	2	2
光安定剤	2	2	2	2	2	2
紫外線吸収剤	2	2	2	2	2	2
蛍光増白剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
耐変色性	○	○	○	×	×	○
打撃に対する耐久性・密着性	-	-	-	-	-	-
塗膜	◎	○	◎	×	△	×
マーク	◎	◎	◎	△	△	×
洗浄に対する耐久性・密着性	-	-	-	-	-	-
塗膜	◎	○	◎	×	△	×
マーク	◎	○	◎	△	△	×

塗膜配合:質量部

【0057】

表6には、ワンピースゴルフボールについての塗膜性状の評価結果を示した。

【0058】

ゴルフボールNo. 1～3は、ゴルフボール表面に設けられている塗膜が、ウ

レタン樹脂成分100質量部に対して、リン酸系安定剤を0.06～4.5質量部含有する場合であり、耐変色性、耐久性、および、密着性の全てに優れていることが分かる。また、リン酸系安定剤の含有量を増加させるにつれて、塗膜の密着性および耐久性が向上しているのが分かる。一方、ゴルフボールNo. 11は、塗膜がリン酸系安定剤を含有していない場合であり、耐変色性、耐久性、密着性のいずれも良くなかった。また、ゴルフボールNo. 12は、塗膜に含有されるリン酸系安定剤の含有量が、ウレタン樹脂成分100質量部に対して、0.03質量部と少ない場合である。リン酸系安定剤を0.06～4.5質量部使用したゴルフボールNo. 1～3に比べて、耐変色性のみならず、塗膜の密着性および耐久性も低下した。ゴルフボールNo. 13は、リン酸系安定剤の含有量がウレタン樹脂成分100質量部に対して7質量部と過剰な場合である。経時による塗膜の変色はなかったが、塗膜の密着性および耐久性が著しく低下した。

【0059】

これらの結果より、リン酸系安定剤を塗膜に適量配合することによって、塗膜の耐変色性が改善されるとともに、ゴム組成物を加硫成形してなるワンピースゴルフボールに対して優れた密着性・耐久性を示す塗膜が得られていることが分かる。

【0060】

【表 7】

ゴルフボールNo.		4	5	6	14	15	16
ゴルフボール本体表面		アイオノマー樹脂カバー					
塗膜配合	ウレタン樹脂	100	100	100	100	100	100
	リン酸系安定剤	0.4	0.06	4.5	0	0.03	7
	光安定剤	2	2	2	2	2	2
	紫外線吸収剤	2	2	2	2	2	2
	蛍光増白剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
評価		耐変色性	○	○	○	×	○
		打撃に対する耐久性・密着性	-	-	-	-	-
		塗膜	◎	○	◎	×	×
		マーク	◎	○	◎	△	×
		洗浄に対する耐久性・密着性	-	-	-	-	-
		塗膜	◎	○	◎	×	×
		マーク	◎	○	◎	△	×
塗膜配合:質量部							

【0061】

表7には、カバー材料としてアイオノマー樹脂を使用したカバーを有するゴルフボールについての塗膜性状の評価結果を示した。ゴルフボールNo. 4～6は、ゴルフボール表面に設けられている塗膜が、ウレタン樹脂成分100質量部に対して、リン酸系安定剤を0.06～4.5質量部含有する場合であり、耐変色性、耐久性、および、密着性の全てに優れ、リン酸系安定剤の含有量を増加させ

るにつれて、塗膜の密着性および耐久性が向上しているのが分かる。

【0 0 6 2】

ゴルフボール No. 1 4 は、塗膜がリン酸系安定剤を含有していない場合であり、耐変色性、耐久性、密着性のいずれも良くなかった。また、ゴルフボール No. 1 5 は、塗膜に含有されるリン酸系安定剤の含有量が、ウレタン樹脂成分 1 0 0 質量部に対して、0. 0 3 質量部と少ない場合であり、耐変色性のみならず、塗膜の密着性および耐久性も低下した。ゴルフボール No. 1 6 は、リン酸系安定剤の含有量がウレタン樹脂成分 1 0 0 質量部に対して、7 質量部と過剰な場合である。経時による塗膜の変色はなかったが、塗膜の密着性および耐久性が著しく低下した。

【0 0 6 3】

これらの結果より、リン酸系安定剤を塗膜に適量配合することによって、塗膜の耐変色性が改善されるとともに、カバー材料としてアイオノマー樹脂を使用したカバーに対して優れた密着性・耐久性を示す塗膜が得られていることが分かる。

【0 0 6 4】

【表 8】

ゴルフボールNo.		7	8	9	17	18	19
ゴルフボール本体表面		ウレタン樹脂カバー					
塗膜配合	ウレタン樹脂	100	100	100	100	100	100
	リン酸系安定剤	0.4	0.06	4.5	0	0.03	7
	光安定剤	2	2	2	2	2	2
	紫外線吸収剤	2	2	2	2	2	2
	蛍光増白剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	耐変色性	○	○	○	×	×	○
評価	打撃に対する耐久性・密着性	-	-	-	-	-	-
	塗膜	◎	○	◎	×	△	×
	マーク	◎	○	◎	△	△	×
	洗浄に対する耐久性・密着性	-	-	-	-	-	-
	塗膜	◎	○	◎	×	×	×
	マーク	◎	○	◎	△	△	×

塗膜配合:質量部

【0065】

表 8 には、カバー材料としてウレタン樹脂を使用したカバーを有するゴルフボールについての塗膜性状の評価結果を示した。ゴルフボール No. 7～9 は、ゴルフボール表面に設けられている塗膜が、ウレタン樹脂成分 100 質量部に対して、リン酸系安定剤を 0.06～4.5 質量部含有する場合である。一方、ゴルフボール No. 17 は、リン酸系安定剤を含まず、No. 18 は、リン酸系安定

剤の含有量が少なすぎる場合であり、No. 19は、リン酸系安定剤の含有量が過剰な場合である。アイノマオー樹脂を使用したカバーの場合と同様に、ゴルフボールNo. 7～9は、耐変色性に優れるとともにウレタン樹脂を使用したカバーに対して優れた密着性・耐久性を示すことが分かる。

【0066】

【発明の効果】

本発明によれば、経時による塗膜の変色がなく、さらに、密着性、耐久性に優れる塗装ゴルフボールが得られる。特に、ゴム、アイオノマー樹脂、ウレタン樹脂などで構成されるゴルフボール表面に対して、密着性、耐久性に優れる塗装ゴルフボールが得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 密着性、耐久性、および、耐変色性に優れる塗膜を有するゴルフボールを提供することを目的とする。

【解決手段】 ゴルフボール表面に塗膜が設けられているゴルフボールであって、前記塗膜は、樹脂成分 1 0 0 質量部に対して、0. 0 5 ～ 5 質量部のリン酸系安定剤を含有することを特徴とする。

特願 2 0 0 3 - 0 6 1 9 4 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 8 3 2 3 3]

1. 変更年月日

1 9 9 4 年 8 月 1 7 日

[変更理由]

住所変更

住 所

兵庫県神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号

氏 名

住友ゴム工業株式会社